



## Caractérisation rhéologique de bitumes 70/100 utilisé comme matrice de confinement de déchets radioactifs

Mouhamad Mouazen, Arnaud Poulesquen, Bruno Vergnes

### ► To cite this version:

Mouhamad Mouazen, Arnaud Poulesquen, Bruno Vergnes. Caractérisation rhéologique de bitumes 70/100 utilisé comme matrice de confinement de déchets radioactifs. 44ème Colloque annuel du Groupe Français de Rhéologie, Nov 2009, Strasbourg, France. 4 p. hal-00509525

**HAL Id: hal-00509525**

**<https://hal-mines-paristech.archives-ouvertes.fr/hal-00509525>**

Submitted on 21 Mar 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Caractérisation rhéologique de bitume 70/100 utilisé comme matrice de confinement de déchets radioactifs

M. Mouazen<sup>1</sup>, A. Poulesquen<sup>1</sup>, B. Vergnes<sup>2</sup>

<sup>1</sup> CEA Marcoule, Direction de l'Energie Nucléaire, DTCD/SPDE/L2ED, BP 17171, 30207 Bagnols sur Cèze

<sup>2</sup> Mines ParisTech, CEMEF, BP 207, 06904 Sophia Antipolis Cedex

**Résumé:** l'objectif de cet article est une étude rhéologique approfondie du bitume pur 70/100. Le bitume étant constitué de deux composants majeurs, les asphaltènes dispersés dans une matrice maltène, l'évolution de la microstructure du bitume en fonction de la température rend l'applicabilité du Principe d'Equivalence Temps-température (PETT) incertaine. Deux formes de représentation du PETT seront présentées et l'applicabilité du principe discutée. Le profil d'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement et un test de créneaux de contraintes confirment la présence d'un seuil d'écoulement, inférieur à 1 Pa, qui semble thermodépendant en dessous de 50°C. En appliquant la règle de Cox-Merz, une courbe maîtresse de viscosité peut être obtenue sur une très large gamme de taux de cisaillement pour les températures supérieures à 50°C. Elle est modélisée avec précision par une loi de Carreau-Yasuda à seuil.

**Mots clés :** Bitume, confinement, suspension, fluide à seuil, superposition temps-température, DSC.

## 1. Introduction

Le bitume est un matériau complexe, extrait du pétrole par distillation fractionnée. Son pouvoir de confinement et son insolubilité dans l'eau ont permis son utilisation dans l'enrobage de déchets nucléaires de faible et moyenne activité. Cependant, comme le bitume est un continuum de composés organiques, de masses molaires variant entre 400 et 4000 g/mol, majoritairement insaturés et polycycliques, celui-ci est sensible à l'auto-irradiation : la production de gaz de radiolyse, très majoritairement de l'hydrogène, est issue de la rupture des liaisons C-H disponibles [1]. Pour étudier la possibilité qu'ont ces gaz de s'échapper ou non des enrobés de bitume, il est nécessaire de caractériser très précisément le comportement rhéologique de la matrice.

Grâce à des techniques chromatographiques, il est courant de séparer les molécules constituant le bitume en différentes familles chimiques, selon leur solubilité dans des solvants polaires, aromatiques ou non polaires [2]. Le bitume est formé de deux composantes majeures : les maltènes et les asphaltènes. Il peut être considéré comme une suspension, colloïdale à haute température, de particules d'asphaltènes agrégées, dispersées dans une matrice maltène qui vitrifie à basses températures [2].

Pour des températures supérieures à 50-60°C, le bitume est un liquide considéré comme essentiellement newtonien. A l'autre extrémité, pour des températures inférieures à 10°C, le bitume est

fragile, il est dans le domaine vitreux. Entre ces deux extrêmes, il a un comportement viscoélastique.

## 2. Influence de la température sur le comportement rhéologique du bitume 70/100

La plupart des caractérisations rhéologiques ont été effectuées, en mode dynamique ou continu, sur des rhéomètres ARG2 et AR1000 (TA Instruments) à contrainte imposée et également sur un rhéomètre Ares (Rheometrics Scientific) à déformation imposée. Dans un premier temps, nous avons effectué, dans le domaine linéaire, des balayages en fréquence à des températures allant de 40 à 80°C.

Il est possible de constituer une courbe maîtresse à  $T_{ref}$  par simple glissement des courbes de balayage en fréquence à ces différentes températures. Le coefficient de glissement peut être introduit de la façon suivante [3] :

$$a_T = \frac{\lambda(T)}{\lambda(T_{ref})} \quad (1)$$

où  $\lambda$  est un temps caractéristique. Dans le domaine  $T_g - T_g + 100^\circ\text{C}$ , la dépendance en température de  $a_T$  est usuellement décrite par la relation WLF [4] :

$$\log a_T = \frac{-C_1^0 (T - T_{ref})}{C_2^0 + (T - T_{ref})} \quad (2)$$

Les coefficients  $C_1^0$  et  $C_2^0$  dépendent du matériau et aussi du choix de la température  $T_{ref}$ , et le produit  $C_1^0 C_2^0$  est de l'ordre de  $900 \pm 100$  pour les bitumes, selon Jongepier et Kuilman [5, 6].

Le principe d'équivalence temps-température (PETT) semble s'appliquer parfaitement dans le cas du bitume pur (Fig. 1).

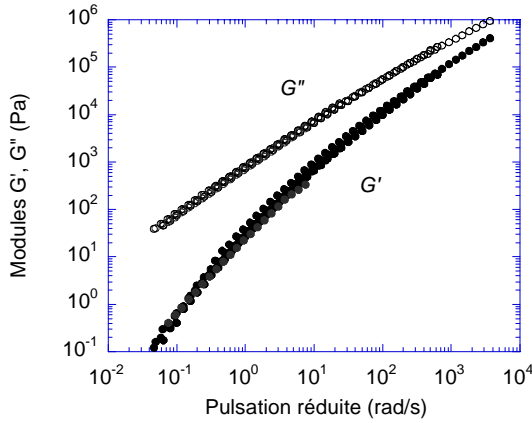


Figure 1. Superposition des modules élastiques  $G'$  et visqueux  $G''$  en fonction de la pulsation réduite  $T_{réf} = 60^\circ\text{C}$ .

Les valeurs des coefficients  $C_1^0$  et  $C_2^0$  de l'équation WLF sont respectivement 8,16 et 121,2, alors que leur produit  $C_1^0 C_2^0$  vaut 989. Ces valeurs montrent une grande cohérence avec la littérature et surtout avec la gamme de valeurs proposée par Jongepier et Kuilman [5, 6].

Un moyen simple de vérification du PETT dans le cas du bitume a été préconisé par certains auteurs : il consiste à tracer un diagramme de Black, c'est à dire l'angle de phase en fonction du module complexe  $G^*$  [2, 4, 7]. Sur la Figure 2, on voit que la superposition est beaucoup moins bonne, ce qui pose la question de l'applicabilité réelle du PETT.

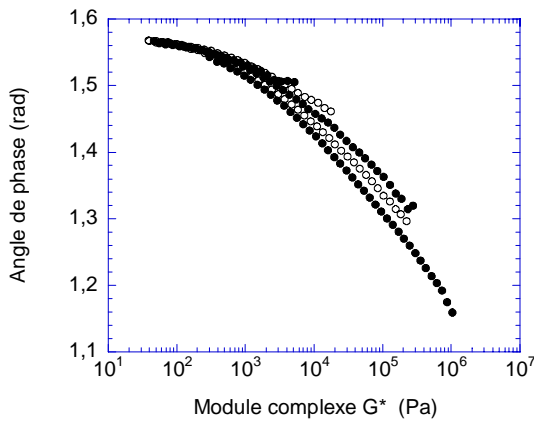


Figure 2. Superposition des angles de perte en fonction du module complexe  $G^*$  pour le bitume pur.  $T_{réf} = 60^\circ$ .

Si l'on considère maintenant la viscosité complexe, on voit sur la Figure 3 que la superposition n'est pas non plus très bonne, sauf à faible pulsation.

Ces résultats sont éventuellement explicables par une évolution de la microstructure du bitume en

fonction de la température (relaxation  $\alpha$  aux alentours de  $50^\circ\text{C}$  et  $\beta$  à des températures plus faibles) [2, 4].

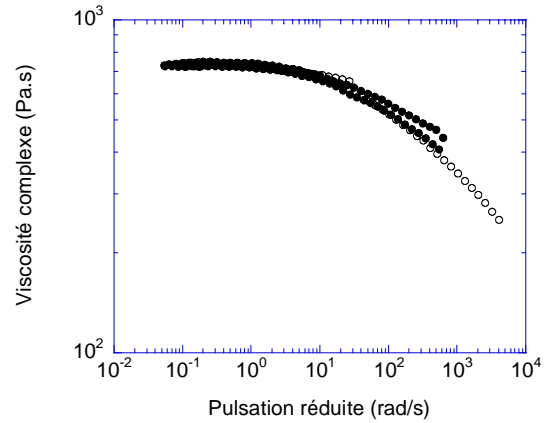


Figure 3. Superposition des viscosités complexes en fonction de la pulsation réduite.  $T_{réf} = 60^\circ$ .

Néanmoins, ces résultats permettent d'avoir une première idée du comportement du bitume, qui apparaît plutôt ici comme un fluide viscoélastique, avec une viscosité de type Carreau très thermodépendante. En effet, en considérant l'évolution des facteurs de glissement suivant une loi d'Arrhénius, on trouve une énergie d'activation de 144 000 J/mol.

### 3. Caractérisation du bitume comme un fluide à seuil

Pour détecter un éventuel seuil d'écoulement, nous allons maintenant effectuer des essais d'écoulement, d'abord en fluage, puis en mode continu sur le rhéomètre plan-plan. Pour estimer rapidement la borne basse de la contrainte à partir de laquelle le bitume s'écoule, des créneaux de contraintes successifs ont été menés (Fig. 4).

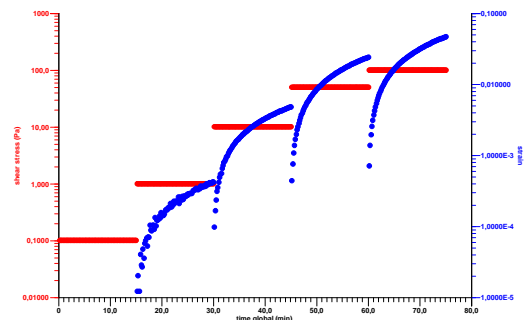


Figure 4. Détection de la zone seuil par un test de fluage (créneaux de contraintes à  $T = 22^\circ\text{C}$ ).

Nous constatons que, pour une contrainte de 0,1 Pa, le matériau ne se déforme pas, alors qu'à 1 Pa et au delà le matériau s'écoule. D'après ce test, on suppose donc que l'on a affaire à un fluide à seuil,

dont la valeur du seuil à 22°C est comprise entre 0,1 et 1 Pa.

Pour valider le comportement à seuil du bitume, un test d'écoulement est nécessaire. Il permet de mesurer l'évolution de la viscosité du matériau en fonction de la vitesse de cisaillement. A très faible taux de cisaillement, inférieur à  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , un comportement à seuil apparaît (Fig. 5). Pour ces essais, on est par contre limité à des cisaillements inférieurs à  $10 \text{ s}^{-1}$  car, au-delà, le bitume se déchire.

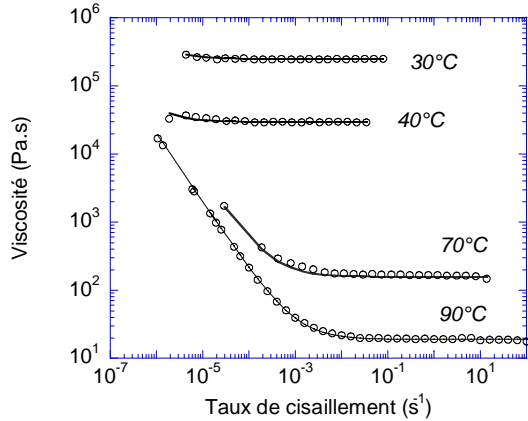


Figure 5. Comportement à seuil du bitume à différentes températures et ajustement avec une loi de Bingham.

Dans cette gamme de taux de cisaillement, le bitume peut donc être décrit par un modèle de Bingham :

$$\eta = \eta_0 + \frac{\sigma_y}{\dot{\gamma}} \text{ pour } \sigma > \sigma_y \quad (3)$$

où  $\eta_0$  est la viscosité newtonienne et  $\sigma_y$  la contrainte seuil.

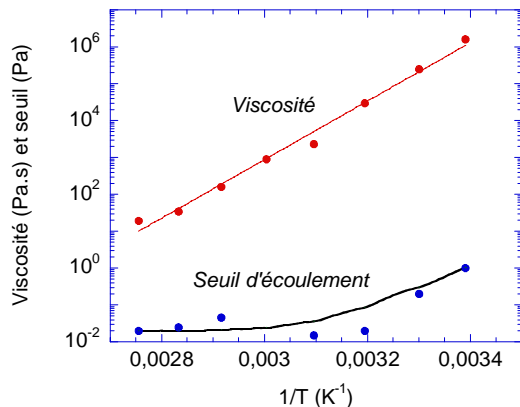


Figure 6. Evolutions de la viscosité et du seuil avec la température.

La viscosité newtonienne varie avec la température suivant une loi d'Arrhenius (Fig. 6), avec une énergie d'activation très proche de celle trouvée précédemment lors des mesures en dynamique :  $E =$

153 000 J/mol. Comme prévu lors des mesures de fluage (Fig. 4), le seuil est inférieur à 1 Pa. Par contre, sa thermodépendance semble plus complexe que celle de la viscosité (Fig. 6). Deux domaines semblent se dessiner : une partie à  $T < 50^\circ\text{C}$ , où le seuil est très thermodépendant, et une seconde partie, à  $T \geq 50^\circ\text{C}$ , où le seuil est peu dépendant de la température. L'obtention de ces deux domaines pourrait être expliquée par une évolution structurale du bitume. Une étude par DSC a été effectuée pour valider cette hypothèse : nous avons trouvé deux  $T_g$ , une aux alentours de  $10^\circ\text{C}$ , caractérisant les maltènes, et une autre à  $50^\circ\text{C}$ , pour les asphaltènes. En dessous de  $50^\circ\text{C}$ , la présence d'asphaltènes en partie cristallisés pourrait donc expliquer les observations effectuées.

#### 4. Loi de comportement rhéologique et modèle

Comme la thermodépendance du seuil et celle de la viscosité limite ne sont pas les mêmes, le PETT ne peut pas s'appliquer strictement aux courbes de la Figure 5. Cependant, pour les températures supérieures à  $50^\circ\text{C}$ , dans la zone où le seuil est constant, ce principe fonctionne très correctement (Fig. 7).

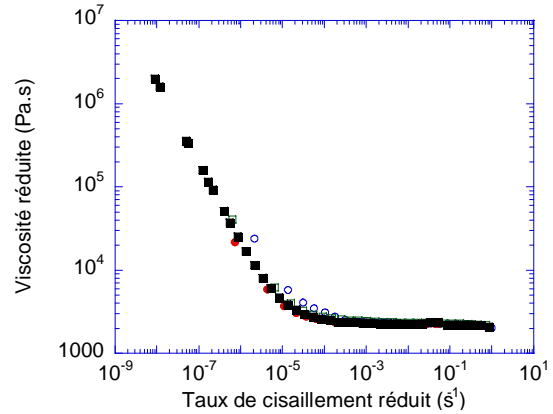


Figure 7. Superposition des viscosités réduites en fonction des taux de cisaillement réduits.  $T_{ref} = 50^\circ\text{C}$ , courbes à 50, 70, 80 et  $90^\circ\text{C}$ .

Comme expliqué plus haut, nous n'avons toutefois pas accès aux forts cisaillements et à la partie pseudoplastique des courbes que l'on voit sur la Figure 3. Pour cela, nous allons vérifier si le principe de Cox-Merz est applicable. On peut voir sur la Figure 8 que c'est globalement le cas : malgré quelques petites différences, les mesures en continu et en dynamique sont très cohérentes. Nous pouvons donc compléter les données de la Figure 7 par la courbe en fréquence à  $30^\circ\text{C}$ , recalée à  $50^\circ\text{C}$  en appliquant le PETT. Nous obtenons alors une courbe

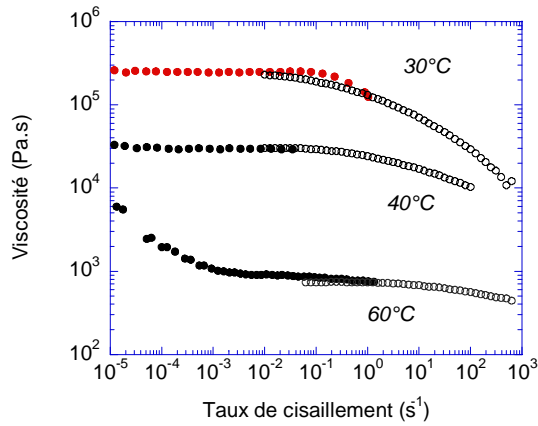


Figure 8. Superposition des viscosités en cisaillement continu (●) et dynamique (○) en fonction du taux de cisaillement ou de la fréquence, à trois températures.

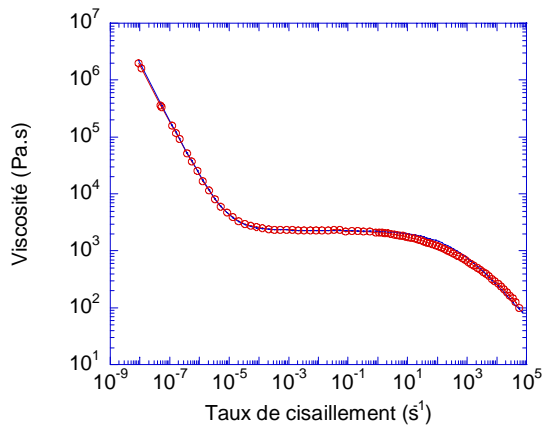


Figure 9. Courbe maîtresse de la viscosité en fonction du taux de cisaillement à  $T_{ref} = 50^\circ\text{C}$  et ajustement par une loi de Carreau-Yasuda à seuil (trait plein).

de viscosité sur 13 décades, de  $10^{-8}$  à  $10^5 \text{ s}^{-1}$  (Fig. 9). Cette courbe peut être ajustée très précisément par une loi de Carreau-Yasuda à seuil :

$$\eta^*(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma_y}{\dot{\gamma}} + \eta_0 a_T \left[ 1 + (\lambda a_T \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{n-1}{a}} \quad (4)$$

où  $\lambda$  est un temps caractéristique,  $a$  le paramètre de Yasuda et  $n$  l'indice de pseudoplasticité. Nous avons obtenu les valeurs suivantes (pour  $T_{ref} = 50^\circ\text{C}$ ) :

$\sigma_y = 0,02 \text{ Pa}$ ,  $\eta_0 = 2300 \text{ Pa.s}$ ,  $\lambda = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}$ ,  $n = 0,37$  et  $a = 0,55$

Le coefficient de thermodépendance  $a_T$  est exprimé ici par une loi d'Arrhénius, avec la valeur d'énergie d'activation obtenue précédemment pour les mesures en continu :  $E = 153\,000 \text{ J/mol}$ . Cette énergie d'activation est relativement élevée, ce qui est en accord avec les études antérieures, et montre la forte dépendance de la viscosité de la matrice avec la température. Les valeurs de seuil et de viscosité limite sont proches de celles obtenues par le modèle

de Bingham (respectivement,  $2260 \text{ Pa.s}$  et  $0,015 \text{ Pa}$ ). Le temps de relaxation  $\lambda$  est quant à lui très faible, ce qui reflète la faible élasticité du bitume.

## 5. Conclusions

Le bitume utilisé pour le conditionnement des déchets a été caractérisé rhéologiquement. L'applicabilité du PETT a été abordée. Deux représentations sont utilisées pour vérifier l'applicabilité de ce principe. La première montre une applicabilité très correcte, mais les résultats obtenus à partir de la deuxième représentation ne sont pas très convaincants. L'applicabilité du PETT dans le cas du bitume est toujours en débat dans la littérature et ce point reste à approfondir. A partir des tests en écoulement, le bitume étudié s'est avéré être un fluide à seuil. Le seuil d'écoulement est dépendant de la température pour des températures inférieure à  $50^\circ\text{C}$  et peu dépendant au-delà. La loi de Cox-Merz semble applicable et nous l'avons utilisée pour augmenter le domaine accessible de taux de cisaillements. Le PETT a été utilisé pour les températures élevées et une courbe maîtresse a ainsi pu être obtenue, couvrant 13 décades. Une loi rhéologique a été utilisée afin de déterminer tous les paramètres rhéologiques caractérisant le matériau, dans cette gamme de cisaillement et à des températures supérieures à  $50^\circ\text{C}$ .

## 6. Références

- [1] D. Chartier, D. Lambertin, A. Ledieu, C. Jousot-Dubien, *Le conditionnement des déchets nucléaires - Chapitre 3, Les bitumes*, (Le Moniteur, Paris 2008)
- [2] D. Lesueur, La rhéologie des bitumes : principes et modification, *Rhéologie*, 2, 1-30 (2002).
- [3] J. D. Ferry, *Viscoelastic properties of polymers* (John Wiley, New York, 1980)
- [4] L.-I. Palade, P. Attané, S. Camaro, Linear viscoelastic behavior of asphalt and asphalt based mastic, *Rheol. Acta*, 39, 180-190 (2000).
- [5] R. Jongepier, B. Kuilman, A widely applicable two-parameter viscosity-temperature equation for bitumens *Rheol. Acta*, 9, 460-466 (1970).
- [6] R. Jongepier, B. Kuilman, The dynamic shear modulus of bitumens as a function of frequency and temperature, *Rheol. Acta*, 9, 102-111 (1970).
- [7] D. Lesueur, The colloidal structure of bitumen: consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 145, 42-82 (2009).